

WEST**End of Result Set**

Generate Collection

Print

L4: Entry 2 of 2

File: DWPI

Nov 19, 1982

DERWENT-ACC-NO: 1983-01200K

DERWENT-WEEK: 198301

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Alpha-hydroxy-acetal or ketal mfr. - by electrolysing aldehyde or ketone in alcoholic soln. in presence of iodine cpd.

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

TOYO SODA MFG CO LTD

CODE

TOYJ

PRIORITY-DATA: 1981JP-0072892 (May 16, 1981)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 57188684 A

November 19, 1982

003

INT-CL (IPC): C25B 3/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 57188684A

BASIC-ABSTRACT:

Alpha-hydroxyacetal or alpha-hydroxyketal is prepd. by electrolysing an aldehyde or ketone of formula (I) or (II) in alcoholic soln. in the presence of an I cpd. In the formulae, R1, R2 and R3 are each H or 1-20C n- or branched alkyl, and n is 3, 4 or 5.

Prods. useful as perfume components, agricultural chemicals or raw material for medicines are prepd. under moderate conditions at ambient temp. and pressure. The prod. is easily sepd. from the reaction system.

TITLE-TERMS: ALPHA HYDROXY ACETAL KETAL MANUFACTURE ELECTROLYTIC ALDEHYDE .KETONE
ALCOHOLIC SOLUTION PRESENCE IODINE COMPOUND

DERWENT-CLASS: B05 C03 D23 E17

CPI-CODES: B10-A23; C10-A23; D10-A05; E10-A23;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M2 *01*

Fragmentation Code

G033 G038 G553 G563 G573 H4 H401 H461 H481 H8
K0 L6 L660 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233
M272 M282 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M331
M332 M333 M343 M383 M391 M415 M416 M510 M520 M530
M541 M620 M720 M903 N120 N209 N223 N242 N243 N262
N309 N342 N512

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

G033 G038 G553 G563 G573 H4 H401 H461 H481 H8

WEST

Generate Collection

Print

L3: Entry 188 of 204

File: JPAB

Nov 19, 1982

PUB-NO: JP357188684A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57188684 A

TITLE: PRODUCTION OF ALPHA-HYDROXY ACETAL AND ALPHA-HYDROXY KETAL OR THE LIKE

PUBN-DATE: November 19, 1982

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

WATANABE, HIROYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOYO SODA MFG CO LTD

APPL-NO: JP56072892

APPL-DATE: May 16, 1981

US-CL-CURRENT: 205/455

INT-CL (IPC): C25B 3/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To synthesize the raw materials for perfumes, agricultural chemicals, and medical goods easily and directly from inexpensive starting raw materials by electrolyzing the aldehyde or ketones expressed by the formula I or the formula II in an alcohol soln. where an iodine compd. exists.

CONSTITUTION: The soln. consisting of the aldehyde or ketones expressed by the formula I or the formula II, an iodine compd. and alcohol is charged into an electrolytic cell. It is electrolyzed at a constant current density by using the anode of carbon, platinum, etc. and the cathode of lead, etc. Upon completion of the reaction, the alcohol and the salts are separated. In this way, α -hydroxy acetal and α -hydroxyl ketal and the like are synthesized easily.

COPYRIGHT: (C)1982, JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-188684

⑤ Int. Cl.³
C 25 B 3/00

識別記号

庁内整理番号
6761-4K

④ 公開 昭和57年(1982)11月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

④ α-ヒドロキシアセタールおよびα-ヒドロキシケタール類の製造方法

⑦ 発明者 渡辺博幸

新南陽市大字富田2591番地

⑧ 出願人

東洋曹達工業株式会社

新南陽市大字富田4560番地

② 特 願 昭56-72892

② 出 願 昭56(1981)5月16日

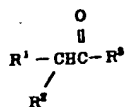
明 細 書

1 発明の名称

α-ヒドロキシアセタールおよびα-ヒドロキシケタール類の製造方法

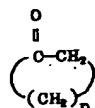
2 特許請求の範囲

(1) ヨウ素化合物の存在下で、一般式



(但し、R¹, R², R³は水素或いはC₁~C₂₀の直鎖或いは分岐鎖アルキル基から選ばれる。)

または、

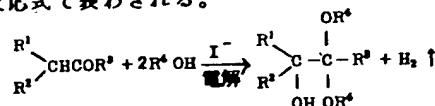


(但し、nは3~5の整数から選ばれる。)

で表わされるアルデヒドまたはケトン類を、そのアルコール溶液中で電解することを特徴とするα-ヒドロキシアセタールまたはα-ヒドロキシケタール類の製造方法。

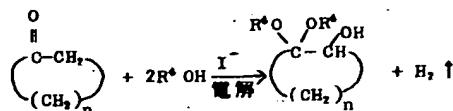
3 発明の詳細な説明

本発明は、α-ヒドロキシアセタールまたはα-ヒドロキシケタール類の製造方法に関する。詳しくは、ヨウ素化合物の存在下でアルデヒドまたはケトン類を、そのアルコール溶液中で電解反応を行い香料、農薬及び医薬品原料として有用なα-ヒドロキシアセタールまたはα-ヒドロキシケタール類を製造する方法に関するもので、下記の反応式で表わされる。



(但し、R¹, R², R³は水素或いはC₁~C₂₀の直鎖或いは分岐鎖アルキル基、R⁴はC₁~C₆の直鎖或いは分岐鎖アルキル基から選ばれる。)

または、



(但し、R⁴は上記と同じ、nは3~5の整数から選ばれる。)

従来、 α -ヒドロキシアセタールまたは α -ヒドロキシケタール類の製造方法としては、 α -ハロアセタールまたは α -ハロケタール類を加水分解する方法、 α -ベンジルオキシアセタールまたは α -ベンジルオキシケタール類を加水分解する方法及び2,5-ジアルコキシ-4-ジオキサン類をアルコール溶媒中、加熱分解する方法等が知られている。これらの方法は、出発原料が高価であり、工業的に適さない。

また、電解法により α -ヒドロキシカルボニル類を製造する方法として、エノールエステルを低級カルボン酸中で電解する方法(特公昭55-50115)が知られている。

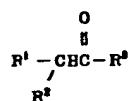
本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、アルデヒドまたはケトンから直接 α -ヒドロキシアセタールまたは α -ヒドロキシケタール類を製造する方法を見出し本発明を完成するに至った。

本発明は、ヨウ素化合物の存在下に、アルデヒドまたはケトン類を、そのアルコール溶液中で、所定の電流量を通電し、電解反応を行い、 α -ヒ

ドロキシアセタールまたは α -ヒドロキシケタール類を製造するものであるが、無隔膜電解 或いは隔膜式電解槽のいずれも用い得る。

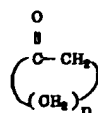
本発明で得られる該アセタールまたはケタールは、酸性或いはアルカリ性条件下加水分解することにより容易に対応する α -ヒドロキシアルデヒド或いは α -ヒドロキシケトンへ変換することができる。

本発明に用いる出発物質は、一般式



(但し、 R^1 , R^2 , R^3 は水素或いは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖或いは分岐鎖アルキル基から選ばれる。)

または、



(但し、 n は3~5の整数から選ばれる。)

で表わされるアルデヒド及びケトンであり、例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、カプリルアルデヒド、ラウリルアルデヒド、ステアリルアルデヒド等のアルデヒド類及び例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ブタノン、ペンタノン、3-メチルブタノン、ヘキサノン、2-メチルペンタノン、3-メチルペンタノン、2,2-ジメチルブタノン、2,2,4-トリメチルペンタノン、デカノン、ペンタデカノン、ドデカノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、オクタノン、デカロン等のケトン類であり、ほとんどすべての脂肪族アルデヒド及びケトンに適用できる。

溶媒として用いられるアルコールは、低級アルコールであり、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ノ-ブタノール、イソブタノール、ヒ-ブタノールであり、好ましくはメタノール、エタノールである。

一般にこれらのアルコールは、無水の状態か、

または約5重量多までの水を含むものが用いられるが、生成物の加水分解を防ぐためになるべく無水のものが好ましい。アルコールは、該アルデヒド或いはケトン1モルに対し、2モル以上であれば特に制限はない。

本発明に用いられるヨウ素化合物としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、亜鉛、カルシウム、カドミウム、コバルト、鉄、ニッケル、バリウム、マンガン等のヨウ化物及び例えば、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム等の第4級アンモニウム塩を用いることができる。ヨウ素化合物の添加量は特に制限されないが、該アルデヒドまたは該ケトン1モルに対し0.01モルから0.5モルで充分である。また、電解液の電導度を上昇させるために、本反応に不活性な支持電解質を加えることもできる。

陽極としては、酸化耐性をもった電極、例えば、グラファイト、二酸化鉛、白金の金属またはその合金からなる陽極、或いは白金または白金メッキタンの被覆をもった金属を使用することがで

きる。

陰極材料としては、銅、銅、白金、水銀、鉛、グラファイト等、通常用いられる材質が使用できる。

電流密度及び反応温度については、特に制限はないが、 0.1 A/cm^2 ないし 5.0 A/cm^2 で室温で行うのが好ましい。また、必要に応じて冷却下或いは加熱下に本反応を行うこともできる。また、反応中に系内で生じる試薬の濃度差の形成を防ぐために、攪拌を行うことが好ましい。

本発明に従えば、極めて簡単かつ安全な反応操作でアルデヒドまたはケトンから直接 α -ヒドロキシアセタール或いはケタール類を得ることができ、かつ、常温常圧の温和な条件下で行うことができ、目的物の分離が容易である。従って、本発明は、省エネルギー、かつ、省資源的な方法である。

以下、本発明を実施例により更に詳しく説明する。

実施例 1

50 ml ビーカー型電解槽に、アセトアルデヒド 2.5 g (5.48 mmol.) ヨウ化カリウム 2 g (11.9 mmol.) 及びメタノール 50 ml からなる溶液を入れ、陽極としてグラファイト電極 (15 mm × 45 mm × 2 mm)、陰極として鉛電極 (15 mm × 45 mm × 2 mm) を浸し、磁気攪拌機でよく攪拌を行いながら、反応温度 $23 \sim 25^\circ\text{C}$ で、一定電流 0.5 A で 2 F/mol の電気量を通電した。このとき端子電圧は 5.5 ~ 6 V であった。

反応終了後、メタノールを減圧留去し、残渣にエタノールを加え、塩をろ別した後、ろ液を減圧蒸留し、グリコールアルデヒドジメチルアセタール 0.5 g (bp $65^\circ\text{C}/15 \text{ mm}$ 、電流効率及び収率 8.3 %) を得た。

実施例 2

アルデヒドとして、n-ブチルアルデヒド 4 g (55.5 mmol.) 以外は実施例 1 と同様な方法により電解を行い、 α -ヒドロキシブチルアルデヒドジ

メチルアセタール 2.8 g (bp $53 \sim 55^\circ\text{C}/15 \text{ mm}$ 、収率 3.08 %, 電流効率 3.08 %) を得た。このとき反応温度は $17 \sim 20^\circ\text{C}$ 、端子電圧は 6 ~ 7 V であった。

実施例 3

アセトアルデヒドの代りにシクロヘキサノン 5.04 g (51.4 mmol.)、電極として直径 0.5 mm、長さ 20 mm のものをコイル状にしたものを 2 本用いた以外は実施例 1 と同様な方法により電解を行い、 α -ヒドロキシシクロヘキサノンジメチルケタール 4.7 g (bp $83 \sim 85^\circ\text{C}/12 \text{ mm}$ 、収率 5.7 %, 電流効率 5.7 %) を得た。このとき反応温度は、 $20 \sim 24^\circ\text{C}$ 、端子電圧 1.0 ~ 1.2 V であった。

実施例 4

陽極としてグラファイト電極 (15 mm × 45 mm × 2 mm) を用いた以外は実施例 3 と同様な方法により電解を行い、 α -ヒドロキシシクロヘキサノンジメチルケタール 5.3 g (収率 6.5 %, 電流効率 6.5 %)

を得た。このとき反応温度は $20 \sim 24^\circ\text{C}$ 、端子電圧は 7.2 ~ 8.0 V であった。

実施例 5

アセトアルデヒドの代りにアセトン 4.0 g (69 mmol.) を用いた以外は実施例 1 と同様な方法により電解を行い、2,5-ジメチル-2,5-ジメトキシ-1,4-ジオキサン 2.25 g (bp $69 \sim 70^\circ\text{C}/25 \text{ mm}$ 、収率 2.72 %, 電流効率 2.72 %) を得た。このとき反応温度は $15 \sim 20^\circ\text{C}$ 、端子電圧 5.5 ~ 6.5 V であった。

特許出願人 東洋曹達工業株式会社